

WEST[Generate Collection](#)

Search Results - Record(s) 1 through 1 of 1 returned.

☐ 1. Document ID: JP 10086365 A

L3: Entry 1 of 1

File: JPAB

Apr 7, 1998

PUB-NO: JP410086365A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10086365 A

TITLE: THIN FILM ELEMENT FOR FERROELECTRIC SUBSTANCE

PUBN-DATE: April 7, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

TAKAHASHI, YUKIMI

SAKAMAKI, SHINICHI

YAMADA, YORINOBU

INT-CL (IPC): B41J 2/045; B41J 2/055; B41J 2/16; H01L 41/09; H01L 41/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make handling easier and increase surface smoothness by preparing aqueous solutions of respective metallic oxides constituting a ferroelectric substance, using a solution prepared by mixing them together in the state of an aqueous solution as a precursor, and drying and burning the precursor after it is., applied on a predetermined base plate by spin coating or by dip coating.

SOLUTION: An aqueous titanium solution is mixed with an aqueous zirconium solution at a room temperature. After stirring them sufficiently, an aqueous lead solution is mixed with this mixed solution and, after stirring both the solutions sufficiently at a room temperature, they are refluxed and hydrolyzed at a predetermined temperature to obtain at titanate lead zirconate (PZT) precursor solution of a ferroelectric substance. Then, the PZT precursor solution is returned to the state of a room temperature and, after dropping water and a small amount of a hydroxypropyl cellulose thereinto, they are sufficiently stirred. Thereafter, a platinum electrode is formed on a high-rigid base plate such as ceramics by a sputtering process or by a sol-gel process and, after the PZT precursor solution is applied on the platinum electrode by spin coating or by dip coating, drying and burning are performed to form a thin PZT film on the platinum electrode. By this method, handling becomes easier.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Claims	KWC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	--------	----------------	------	-----------	--------	-----	-----------	-------

[Generate Collection](#)

Terms	Documents
10086365	1

L4 ANSWER 21 OF 21 CAPLUS COPYRIGHT 2000 ACS
 AN 1998:214424 CAPLUS
 DN 128:277896
 TI Ferroelectric thin film device
 IN Takahashi, Yukimi; Sakamaki, Shinichi; Yamada, Yoronobu
 PA Citizen Watch Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM B41J002-045
 ICS B41J002-055; B41J002-16; H01L041-09; H01L041-24
 CC 76-7 (Electric Phenomena)
 Section cross-reference(s): 74

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 10086365	A2	19980407	JP 1996-244766	19960917
AB	The invention relates to a ferroelec. thin film element, esp. piezoelec. thin film element, suited for use in a ink-jet printer head, wherein the thin film is formed by spin- or dip-coating of a PZT precursor aq. soln.				
ST	ferroelec thin film PZT piezoelec coating				
IT	Ferroelectric materials Piezoelectric transducers (ferroelec. thin film for piezoelec. ink-jet printer head)				
IT	Printing apparatus (ink-jet printer head; ferroelec. thin film for piezoelec. ink-jet printer head)				
IT	12626-81-2, PZT RL: DEV (Device component use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses) (ferroelec. thin film for piezoelec. ink-jet printer head)				

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-86365

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

F I

B 4 1 J 2/045

B 4 1 J 3/04

1 0 3 A

2/055

1 0 3 H

2/16

H 0 1 L 41/08

C

H 0 1 L 41/09

41/22

A

41/24

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-244766

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月17日

(71) 出願人 000001960

シチズン時計株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 高橋 由紀見

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 酒巻 真一

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

チズン時計株式会社技術研究所内

(72) 発明者 山田 ▲頼▼信

埼玉県所沢市大字下富字武野840番地 シ

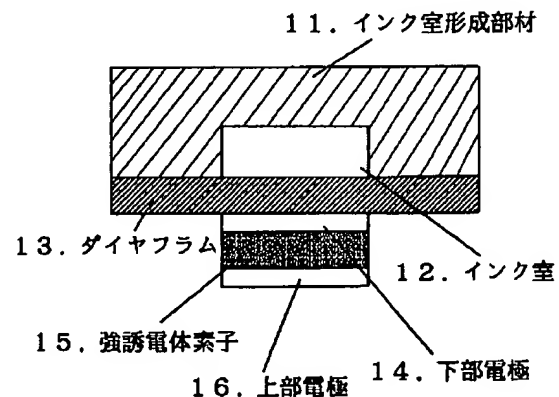
チズン時計株式会社技術研究所内

(54) 【発明の名称】 強誘電体薄膜素子

(57) 【要約】

【課題】 強誘電体を構成するそれぞれの塩の水溶液を出発材料として用いることで、低コストで、扱いが容易で、粒径が細かく表面平滑度の高い強誘電体薄膜を提供する。

【解決手段】 強誘電体を構成するそれぞれの金属塩の水溶液を作り、これを混合することで強誘電前駆体水溶液とし、これを所定の基板の上にスピンコート又はディップコートし、乾燥、焼成することにより作成する。よって、強誘電体を構成するそれぞれの塩の水溶液を出発材料として用いることで、低コストで、扱いが容易で、粒径が細かく表面平滑度の高い強誘電体薄膜を提供できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 強誘電体を構成するそれぞれの金属塩を出発材料とし、それぞれの水溶液を作成し、それぞれを混合したものを強誘電前駆体水溶液とし、この強誘電前駆体水溶液に増粘剤を添加して作成することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項2】 請求項1に記載の強誘電前駆体水溶液に添加する増粘剤は、強誘電体素子形成時、一定の温度以上で分解することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項3】 請求項1に記載の強誘電前駆体水溶液は、それぞれの金属塩水溶液を混合したのち、還流、加水分解することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項4】 請求項1に記載の金属塩水溶液が酸性であることを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【請求項5】 請求項1に記載の強誘電前駆体水溶液を一定の基板上に塗布し、乾燥、焼成することによって作成することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録装置等に圧電素子として用いられる圧電体、強誘電体薄膜素子に関する。

【0002】

【従来の技術】ゾルゲル法により強誘電体チタン酸ジルコニウム酸鉛（以下PZTと記す）薄膜を形成する技術はよく知られている。ゾルゲル法は、組成制御性に優れており、また、スピコートと焼成を繰り返すことで、表面平滑度の高い膜を得ることができる。

【0003】ゾルゲル法によるPZT薄膜作成法について説明する。例えば、特開平06-112550のように、酢酸鉛を酢酸に溶かし、30分還流する。この溶液にジルコニウムテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシドを溶解させ、水とジエチレングリコールを滴下し、充分に攪拌して加水分解させる。

【0004】ポリエチレングリコールモノメチルエーテルをPZTに対し10重量%添加し、充分攪拌して均質なゾルとする。

【0005】シリコン基板上に白金電極を形成し、その上にこのゾルをスピコートで塗布し、350℃に加熱することにより、2.5μmの膜厚でクラックの無い多孔質ゲル薄膜が形成される。

【0006】同じ原料を加水分解し、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを添加しないゾルを多孔質ゲル薄膜上にスピコートで塗布し、400℃に加熱する。

【0007】この膜を酸素雰囲気中で、15時間アニールすることにより、ペロブスカイト構造のPZT薄膜を得る。

【0008】また、PZT水溶液を前駆体とする方法では、水熱合成法という方法もよく知られている。

【0009】水熱合成法によるPZT薄膜作成法について説明する。例えば、特開平6-112543のように硝酸鉛0.2モル、オキシ塩化ジルコニウム0.104モル、四塩化チタン0.096モルを2規定水酸化カリウム水溶液に溶かす。シリコン基板上に白金電極を形成し、この溶液の中に浸し、オートクレーブを用いて160℃で30時間加熱する。

【0010】オートクレーブから基板を取り出し、200℃で1時間乾燥させると平均粒径5μmの立方体状PZT薄膜を得られる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】特開平06-112550のような金属アルコキシドを主原料とするゾルゲル法によりPZT薄膜を作成する方法では、特定の雰囲気下で原料を混合しなければならないなど金属アルコキシドの中には扱いが容易でないものがあった。

【0012】また、例えば特開平6-112543のような水熱合成法で作成したPZT薄膜は、平均粒径が大きいいため、膜の表面の平滑度が低いという難点があった。

【0013】本発明目的は、低コストで、扱いが容易で、膜の表面平滑度の高い強誘電体薄膜を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために本発明では、強誘電体前駆体水溶液を出発溶液とした、ゾルゲル法を用いる。すなわち、本発明は、鉛、ジルコニウム、チタンのそれぞれの塩の水溶液を作成し、水溶液中でこれらを混合することによりPZT前駆体水溶液とし、所定の基板上にスピコート又はディップコートすることを特徴とするPZT薄膜の作成方法についてのものである。

【0015】鉛、ジルコニウム、チタンのそれぞれの塩の水溶液を作り、これを混合することでPZT前駆体水溶液とし、前記水溶液を所定の基板の上にスピコート又はディップコートし乾燥、焼成してPZT薄膜を製造する。前記水溶液は、扱いが容易で、低コストで、表面平滑度が高い。

【0016】

【発明の実施の形態】

（実施例1）図1は本発明における強誘電体薄膜素子を用いたインクジェットヘッドの概略図である。図1を用いて本発明における強誘電体素子の作成方法について説明する。

【0017】インク室形成部材11には、インクをためるインク室12が形成されており、インク室形成部材11とダイヤフラム13は接着、又は、ダイヤフラム-インク室一体形成法などで密接に接合している。

【0018】ダイヤフラム13のインク室と反対側の位置に、強誘電体素子15の下部電極14を、スパッタ又

はスクリーン印刷又はゾルゲル法などで形成する。この上に強誘電体素子15をゾルゲル法で形成し、最後に上部電極16をスパッタ又はスクリーン印刷又は、ゾルゲル法などで形成する。

【0019】次に、図1におけるインクジェットヘッドの動作方法について説明する。

【0020】強誘電体素子15を挟む、上部、下部電極、14、16に電圧を印加することにより、強誘電体素子の圧電特性を利用して、強誘電体素子を変位させ、ダイヤフラムをインク室側に押しだし、インク室内のインクを吐出する。

【0021】次に、強誘電体素子15の形成方法の一例について説明する。

【0022】テトライソプロポキシチタン0.014モルを30gの3規定硝酸水溶液に溶かして、チタン水溶液とする。オキシ硝酸ジルコニウム0.156モルを20gの水に溶かし、ジルコニウム水溶液とする。硝酸鉛0.03モルを20gの水に溶かし、鉛水溶液とする。

【0023】PZTのZrとTiの組成比は、強誘電特性と密接な関係にある。この組成比は、おのおのの金属塩のモル比により決定されるので、それぞれの水溶液を作る時点で所望のモル比で混合する必要がある。

【0024】チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合し、充分攪拌した後鉛水溶液をこの混合液へ混合する。おのおのの金属イオン水溶液を混合する順番は、この順序とする。室温で充分攪拌した後100℃以上で還流、加水分解する。おのおのの金属イオンは、室温で混合した時点では、おのおのの金属水酸化物を形成するだけで、金属イオン同士の結合度は小さいが、還流、加水分解することにより、おのおのの金属イオン、すなわちチタン、ジルコニウム、鉛イオンを、酸素を介して互いに結合させることができる。つまりここで、Pb-O-Ti-O-Zr結合を形成し、ゾル状態になる。この溶液をPZT前駆体水溶液とする。

【0025】図2、図3は、本発明におけるPZT前駆体水溶液より作成した、PZT粉末のX線回折パターンである。PZT粉末は、PZT前駆体水溶液をろ過に入れ、所定の温度で一定時間焼成することにより作成する。

【0026】図2は、PZT前駆体水溶液を加水分解を行わずに、それぞれの金属塩を混合し、攪拌した溶液を用いて作成したPZT粉末のX線回折パターンである。図3は、PZT前駆体水溶液を還流、加水分解をおこなったのちに作成したPZT粉末のX線回折パターンである。

【0027】X線回折角度、 $2\theta=29^\circ$ 付近に見られるピークは、パイロクロア相と呼ばれるPZTの結晶化が不完全であるときに見られるピークである。このピークの強度を、PZTの回折ピークの中で一番回折強度の高い(101)面のピーク強度と比較することによって

PZTの結晶性を定量的に表すことができる。図2では、パイロクロア相の割合が、19.9%、図3では、0%であった。つまり、還流、加水分解をおこなった方が、より完全なPZT結晶になっていることがわかる。

【0028】このように、本発明におけるPZT前駆体水溶液は、それぞれの金属塩を混合したのち、還流、加水分解を行うことによりPZTの結晶性を改善することができる。

【0029】次に、還流、加水分解した、PZT前駆体水溶液を室温に戻し、水と少量のヒドロキシプロピルセルロースを滴下し、充分に攪拌する。ヒドロキシプロピルセルロースは、比較的粘度の低いPZT前駆体水溶液の粘度を上げ、基板にディップコート又はスピンコートして膜にするときに膜厚を大きくするために添加するものである。

【0030】また、ヒドロキシプロピルセルロースは、粘度を上昇させるだけでなく、Pb-O-Ti-O-Zr結合を強固にし、また、それぞれのイオンの距離を近づけるといふ働きもする。その結果、膜形成時の焼成温度を低下できかつ膜の結晶性を向上させる。

【0031】上記記載のヒドロキシプロピルセルロースは一例であり、同じ様な働きをするセルロースであれば、添加物は、ヒドロキシプロピルセルロースに限るものではない。

【0032】ヒドロキシプロピルセルロースを添加した、PZT前駆体水溶液は、均一溶液であり、白濁、沈殿物などのない透明な溶液である。

【0033】ダイヤフラム13の形成部材である剛性の高いセラミックスなどの基板の上に白金電極をスパッタ、又はゾルゲル法で形成し、この上に上述のPZT前駆体水溶液をスピンコートまたはディップコートで塗布する。

【0034】基板に塗布したPZT前駆体溶液は、そのままの状態では、PZTに結晶化していないため、150℃で10分乾燥した後、500℃以上で一旦焼成し、添加したヒドロキシプロピルセルロースを分解する。

【0035】次に、650℃で1時間焼成し、ペロブスカイトPZT構造を得る。このようにして、白金電極上にPZT薄膜が形成された。

【0036】上述のようにして形成したPZT薄膜は、ダイヤフラムや下部電極との密着性が良く、接着剤を用いることなく一体形成できる。

【0037】また、ゾルゲル法を用いているために、固相法に比べ焼成温度が比較的低温にできるために、ダイヤフラムである基板の選定にも幅が持たせられる。

【0038】(実施例2)強誘電体素子15の形成方法には次の方法もある。

【0039】四塩化チタン0.014モルをアンモニア水溶液に溶かし、生成した水酸化チタンをろ過、洗浄して取りだし、3規定の硝酸溶液中に溶解させ、チタン水

溶液とする。

【0040】オキシ硝酸ジルコニウム0.156モルを20gの水に溶かし、ジルコニウム水溶液とする。硝酸鉛0.03モルを20gの水に溶かし、鉛水溶液とする。

【0041】チタン水溶液とジルコニウム水溶液を室温で混合し、充分攪拌した後鉛水溶液をこの混合液へ混合する。おのおのの金属イオン水溶液を混合する順番は、この順序とする。室温で充分攪拌した後100℃以上で還流、加水分解する。

【0042】室温に戻し、水と少量のヒドロキシプロピルセルロースを滴下し、十分に攪拌し、均一なPZT溶液とする。

【0043】ダイヤフラム13の形成部材である剛性の高いセラミックスなどの基板に白金電極をスパッタ、又はゾルゲル法で形成し、この上に上述のPZT前駆体水溶液をスピンコートまたはディップコートで塗布する。150℃で10分乾燥後、500℃以上で一旦焼成し、添加したヒドロキシプロピルセルロースを分解する。最後に650℃で1時間焼成し、ペロブスカイトPZT構造を得る。このようにして、白金電極上にPZT

薄膜が形成された。

【0044】

【発明の効果】本発明では、扱いが容易である強誘電体を構成するそれぞれの金属酸化物の水溶液を作成し、水溶液の状態ですれぞれ混合したものを前駆体とし、これを所定の基板にスピンコート又はディップコートし、乾燥、焼成することにより従来より低コストで、作成が容易で、粒径が細かく、表面平滑度の高い強誘電体薄膜を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明における強誘電体薄膜素子を用いたインクジェットヘッドの斜視図。

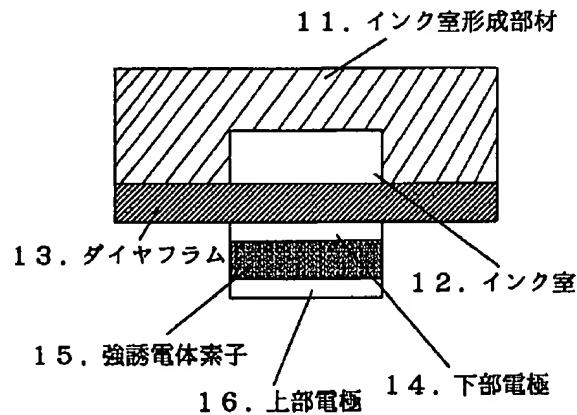
【図2】本発明における、PZT前駆体水溶液から作成したPZT粉末のX線回折パターン。還流、加水分解をおこなわないもの。

【図3】本発明における、PZT前駆体水溶液から作成したPZT粉末のX線回折パターン。還流、加水分解をおこなったもの。

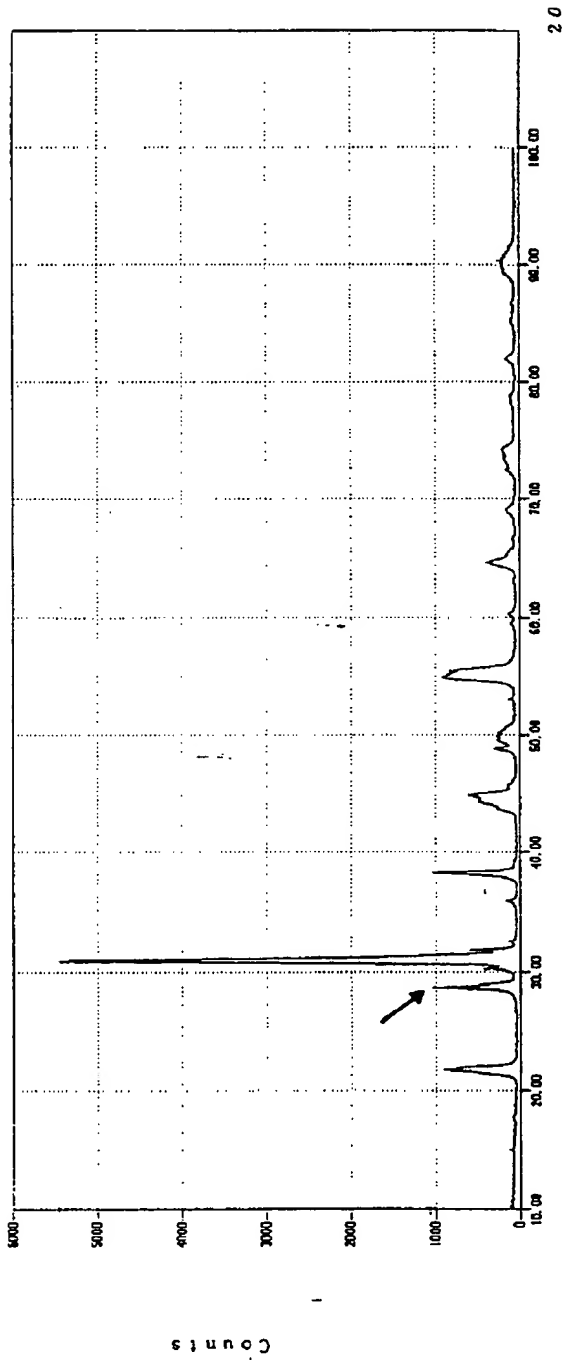
【符号の説明】

- 11 インク室形成部材
- 12 インク室
- 13 ダイヤフラム
- 14 下部電極
- 15 強誘電体
- 16 上部電極

【図1】



【図2】



【図3】

